



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 50 286 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 01 J 20/26
C 02 F 1/62
C 08 B 5/00

⑲ Aktenzeichen: 198 50 286.9
⑳ Anmeldetag: 30. 10. 1998
㉑ Offenlegungstag: 4. 5. 2000

DE 198 50 286 A 1

⑦ Anmelder:
EISU Innovative Gesellschaft für Technik und
Umweltschutz mbH, 06766 Wolfen, DE

⑦A Vertreter:
Tragsdorf, B., Dipl.-Ing. Pat.-Ing., Pat.-Anw., 06844
Dessau

⑦E Erfinder:
Pieschel, Friedemann, Dr., 06766 Wolfen, DE;
Lange, Eckehard, 06846 Dessau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤A Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien
⑤I Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien durch Phosphorylierung cellulosehaltiger Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff. Biosorbentien dieser Art werden insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen eingesetzt. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik war es Aufgabe, die bekannten Verfahren so zu verbessern, daß der Reinigungsaufwand für die erhaltenen Rohprodukte erheblich gesenkt werden kann, die Bildung von unerwünschten löslichen organischen polymeren Phosphaten als Nebenprodukte verhindert wird und Biosorbentien mit einer erhöhten mechanischen Festigkeit erhalten werden. Hierzu wird als Lösung vorgeschlagen, daß vor Reaktionsbeginn der Reaktionsmischung oder einer der Reaktionskomponenten elementarer Schwefel zugesetzt wird. Die Einsatzmengen an elementarem Schwefel sind abhängig von der Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material und sollten, bezogen auf die Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material, 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,5 bis 2%, betragen.

DE 198 50 286 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien durch Phosphorylierung celluloselhaltiger Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff. Biosorbentien dieser Art werden insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen eingesetzt.

Die Herstellung von Biosorbentien durch Phosphorylierung von celluloselhaltigen Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphaten in Gegenwart von Harnstoff ist bekannt (DE 42 39 749 C2). Die Phosphorylierung findet bei erhöhten Temperaturen statt und das anfallende Reaktions- bzw. Rohprodukt muß anschließend von Phosphatresten und farbigen Verunreinigungen befreit werden. Die Reinigungsstufen sind sehr zeitaufwendig und wirken sich nachteilig auf die Kosten des Endproduktes aus. Gemäß dem in der DE 42 39 749 beschriebenen Reinigungsprozeß ist das Rohprodukt so lange mit heißem Wasser zu waschen, bis die Waschflüssigkeit farblos erscheint. Das dann vorliegende Produkt wird mit Natronlauge gewaschen und abschließend erneut bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und getrocknet. Auch aus der RU-2096082 C1 ist es bekannt, daß das phosphorylierte Rohprodukt einer aufwendigen Reinigung unterzogen werden muß.

Trotz der aufwendigen Reinigungsoperationen sind die erhaltenen Biosorbentien nicht frei von löslichen phosphorhaltigen Verunreinigungen. Dabei handelt es sich um organische polymere Phosphate, die durch Auswaschprozesse nicht vollständig entfernt werden können. Diese Nebenprodukte können im Endprodukt nur schwer nachgewiesen werden. Sie lassen sich z. B. durch starkes Ansäuern ihrer Lösung ausflocken und ergeben die bekannte Phosphatreaktion mit Ammoniummolybdat und Salpetersäure erst nach längerer Zeit in der Siedehitze. Aufgrund ihrer Struktur sind diese Nebenprodukte gute Komplexbildner und beeinträchtigen dabei die Sorption von Schwermetallen am Biosorbens. Ein weiterer Nachteil der bekannten gattungsgemäßen Biosorbentien besteht in deren geringer mechanischer Belastbarkeit. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten kann es zu Verdichtungen der Sorbenspackung kommen, die bis zur vollständigen Blockade des Austausch- bzw. Reinigungsprozesses führen können.

Bedingt durch die geringe mechanische Belastbarkeit der Biosorbentien werden diese nach der Reinigung schwammartig und die Oberfläche der Partikel ist mit feinen Fasern bedeckt, die beim bestimmungsgemäßen Einsatz der Biosorbentien in Austauschersäulen bereits bei geringer mechanischer Belastung abgerieben und ausgeschwemmt werden.

Dadurch werden die zu reinigenden Lösungen getrübt und über die mitausgeschwemmten Faserbestandteile werden auch zu adsorbierende Bestandteile ausgetragen. Dies ist ein erheblicher qualitativer Mangel der bekannten Biosorbentien.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien auf der Basis celluloselhaltiger Materialien durch Phosphorylierung mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphaten in Gegenwart von Harnstoff so zu verbessern, daß der Reinigungsaufwand für die erhaltenen Rohprodukte erheblich gesenkt werden kann, die Bildung von unerwünschten löslichen organischen polymeren Phosphaten als Nebenprodukte verhindert wird und Biosorbentien mit einer erhöhten mechanischen Festigkeit erhalten werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß vor Reaktionsbeginn der Reaktionsmischung oder einer der Reaktionskomponenten elementarer Schwefel zugesetzt wird. Der elementare Schwefel kann entweder mit dem celluloselhaltigen Material oder mit dem Harnstoff oder mit dem Ammoniumphosphat vermischt werden oder in die Phosphorsäure dispergiert werden oder dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Wesentlich ist, daß die Zugabe des elementaren Schwefels vor Erreichen der erforderlichen Reaktionstemperatur erfolgt ist. Wird das Reaktions- bzw. Synthesegemisch vor der Reaktion unter Vakuum getrocknet, so kann der elementare Schwefel auch nach Beendigung des Trocknungsprozesses dem Synthesegemisch zugesetzt werden. Die Einsatzmengen an elementarem Schwefel sind abhängig von der Einsatzmenge an celluloselhaltigem Material und sollten, bezogen auf die Einsatzmenge an celluloselhaltigem Material, 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,5 bis 2%, betragen.

Die Zugabeform des elementaren Schwefels ist für den Erfolg des Verfahrens ohne Bedeutung. Der Schwefel kann in gemahlener Form, in Schuppenform oder durch Aufsprühen von geschmolzenem Schwefel zugegeben werden. Wichtig ist, daß während der Umsetzung der Ausgangskomponenten, celluloselhaltiges Material, Harnstoff und Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat, elementarer Schwefel zugegen ist. Die sich während der Umsetzung bildenden Reaktionsgase enthalten keinen Schwefelwasserstoff oder Mercaptane. Durch die Einsatzmenge an Schwefel sollte das herzustellende Biosorbens nicht übermäßig belastet werden, da dann beim Einsatz der Biosorbentien mit einer Abgabe von feinteiligem Schwefel zu rechnen ist. Aus diesem Grund sollte die Einsatzmenge an elementarem Schwefel nicht über 10%, bezogen auf die Einsatzmenge an celluloselhaltigem Material, liegen. Die untere Einsatzgrenze für die erforderliche Schwefelmenge ist abhängig von der Art des celluloselhaltigen Materials und sollte jedoch nicht unter 0,1% liegen.

Überraschenderweise zeigte sich, daß bei der Herstellung von Biosorbentien aus celluloselhaltigem Material durch Phosphorylierung mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat und in der Gegenwart von Harnstoff sowie der Zugabe von elementarem Schwefel, die Bildung organischer polymerer Phosphate als Nebenprodukte nahezu vollständig unterdrückt wird. Der Schwefelzusatz führt außerdem zu Biosorbentien mit einer höheren mechanischen Festigkeit, die sich vor allem beim Einsatz der Biosorbentien als Schüttung in Säulen für Austausch- oder Extraktionsprozesse sehr vorteilhaft auswirkt. Durch die relativ glatte Oberfläche der einzelnen Sorbenspartikel erhält die Schüttung als solche eine wesentlich verbesserte mechanische Stabilität, so daß sich höhere Strömungsgeschwindigkeiten der zu behandelnden Flüssigkeiten nicht nachteilig auf die Sorbensschüttung und die Sorptionsleistung auswirken.

Infolge der nicht mehr vorhandenen organischen polymeren Phosphate im Rohprodukt der Biosorbentien können der Reinigungsaufwand und vor allem auch der Verbrauch an Wasser erheblich gesenkt werden. Der zugesetzte elementare Schwefel hat nach Abschluß der Reaktion und der Reinigung des Rohproduktes beim nachfolgenden Einsatz der Biosorbentien keinen nachteiligen Einfluß auf die Sorptionskapazität und die Sorptionsgeschwindigkeit. Infolge der nicht mehr vorhandenen löslichen organischen polymeren Phosphate wird das Sorptionsverhalten bei zu reinigenden Lösungen mit niedrigen Metallkonzentrationen verbessert, da die Bildung löslicher Komplexverbindungen mit den Phosphaten als Konkurrenzreaktion zur Sorption am festen Sorbens entfällt.

Wenn besonderes harte Sorbenspartikel hergestellt werden sollen, so ist es empfehlenswert, als celluloselhaltige Reak-

tionskomponente bereits körniges Material einzusetzen.

Beim Einsatz von harzhaltigen Cellulosematerial, wie z. B. Nadelholzgranulat, tritt durch den Zusatz von elementarem Schwefel noch der Vorteil ein, daß die Bildung von Harzseifen erheblich reduziert wird. Dadurch wird eine nahezu blasenfreie Füllung von Extraktionsapparaten, die Schüttungen von erfindungsgemäß hergestelltem Biosorbentien aus diesen Materialien enthalten, erreicht. Außerdem tritt bei der Herstellung der Biosorbentien noch der Nebeneffekt auf, daß mit den Reaktionsgasen keine harzigen Bestandteile kondensieren und dadurch die Wartung der Reaktionsanlage vereinfacht wird. Der als Nebenprodukt in geringem Maße sublimierende Schwefel läßt sich leicht abwaschen.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht eine bedeutend kostengünstigere Herstellung und eine deutliche Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Biosorbentien für einen Einsatz in Sorptionssäulen.

Beispiele

A Herstellung der Biosorbentien als Rohprodukt

Beispiel 1

100 g Pappelholz-Sägespäne in einer Siebfraction von 0,5 bis 2 mm und mit einem Wassergehalt von 11% werden mit 5 g elementarem Schwefel in Pulverform versetzt und in eine Lösung von 446 g Harnstoff in 848 ml Phosphorsäure (85%ig) und 100 ml Wasser eingetragen und vermischt. Der entstandene dünne Brei wird auf Porzellanschalen so verteilt, daß eine ca. 1 cm hohe Schicht vorliegt. Die Porzellanschalen mit der aufgetragenen Reaktionsmischung werden in einem belüfteten Trockenschrank 1 Stunde bei einer Temperatur von 80°C getrocknet. Danach wird die Reaktionsmischung erneut durchmischt und die Porzellanschalen werden mit VA-Bleichen abgedeckt und in den Trockenschrank weiterbehandelt, wobei in dem Trockenschrank ein schwacher Stickstoffstrom zugeführt wird. Innerhalb einer Stunde wird die Temperatur im Trockenschrank auf die Reaktionstemperatur von 165°C erhöht und über einen Zeitraum von 1,5 Stunden aufrechterhalten. Nach diesem Zeitraum ist die Reaktion beendet und das erhaltene Biosorbens-Rohprodukt wird abgekühlt.

Beispiel 2

100 g Fichtenholzmehl mit einer Körnung von 0,4 bis 1,25 mm und einem Wassergehalt von 11% wird mit einer Menge von 1 g elementarem Schwefel in Pulverform versetzt und bei Raumtemperatur in einem verschließbaren Behälter mit 50 ml Wasser übergossen und vermischt. Anschließend wird der Behälter zwei Stunden lang geschlossen gehalten. Nach Abschluß der Aktivierung beträgt der Wassergehalt des Fichtenholzmehles 41%. Danach wird dem aktivierten Fichtenholzmehl 50,2 ml 85%ige Phosphorsäure (8,26 Mol/kg Holz) langsam zugetropft und während einer Zeitdauer von 30 min mit dem Holzmehl gemischt. Nach diesem Mischvorgang wird dem Gemisch 148,2 g prillierter Harnstoff (3,35 Mol/Mol Phosphorsäure) zugesetzt und weitere 30 min lang gemischt. Danach wird das feuchte, rieselfähige Gemisch in einen Labor-Rotationsverdampfer (2 l-Kolben) gegeben, ein Vakuum von 30 Torr angelegt und mittels eines Ölbadetes unter ständigem Rühren auf eine Temperatur von 90°C erhitzt, solange bis kein Wasser mehr abdestilliert. Unter Aufrechterhaltung des angelegten Vakuums und weiterem Rühren wird das wasserfreie Gemisch auf eine Reaktionstemperatur von 135°C erhitzt und diese Temperatur während des Mischprozesses beibehalten. Die einsetzende Gasentwicklung klang nach 1 1/2 Stunden ab und der Reaktionsprozeß wurde beendet. Das Rohprodukt wurde anschließend abgekühlt.

Beispiel 3

100 g geschnittenes Roggenstroh in einer Siebfraction von 2 bis 5 mm und mit einem Wassergehalt von 12% werden mit einer 90°C heißen Lösung von 94,1 g Ammoniumdihydrogenphosphat und 135 g Harnstoff in 75 ml Wasser eingetragen und vermischt. Das Gemisch wird 2 Stunden in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt und anschließend in einen 2 l-Kolben gegeben, der an einen Labor-Rotationsverdampfer angeschlossen ist. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 90°C und einem angelegten Vakuum von 30 Torr gerührt, so lange bis kein Wasser abdestilliert. Danach werden 18 g Schwefelpulver zugesetzt und intensiv mit dem Reaktionsgemisch vermischt. Anschließend wird unter Beibehaltung des Vakuums und weiterem Rühren die Temperatur auf 145°C erhöht. Die Reaktionstemperatur wird über eine Zeitdauer von 2,5 Stunden aufrechterhalten. Nach Abklingen der anfänglichen lebhaften Gasentwicklung, nach einer Reaktionsdauer von 2,5 Stunden, ist die Umsetzung abgeschlossen. Das erhaltene Biosorbens-Rohprodukt wird abgekühlt.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird analog wie im Beispiel 1 ein Biosorbens-Rohprodukt, jedoch ohne Zugabe von Schwefel, hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird analog wie im Beispiel 2 ein Biosorbens-Rohprodukt, jedoch ohne Zugabe von Schwefel, hergestellt.

Vergleichsbeispiel 3

Es wird analog wie im Beispiel 3 ein Biosorbens-Rohprodukt, jedoch ohne Zugabe von Schwefel, hergestellt.

B Reinigung des Rohproduktes

Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 sowie den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 hergestellten Biosorbens-Rohprodukte werden zur Extraktion der Nebenprodukte wie folgt behandelt.

- 5 Die abgekühlten Rohprodukte werden mit 1 l Wasser angerührt und blasenfrei in eine mit Wasser gefüllte, für säulen-
chromatographische oder Ionenaustauschprozesse übliche Glassäule mit einem Durchmesser von 8 cm und einer Höhe
von 20 cm gegeben. Über dem Bodenauslauf ist eine ebene Siebplatte angebracht. Der Flüssigkeitsstand der Säule wird
durch Höhenverstellung des mit dem Bodenauslauf verbundenen Überlaufs reguliert. Die Sorbensschüttung in der Säule
10 ist 12 cm hoch. Durch Aufgeben eines gleichmäßigen Wasserstromes von 150 ml/h wird das Rohprodukt gereinigt. In
definierten Zeitabständen werden an dem Überlauf Proben des Reinigungswassers abgenommen und auf den Nachweis
von Phosphaten untersucht. Der Nachweis erfolgt nach der an sich üblichen Methode mittels Ammoniummolybdat und
Salpetersäure bei Siedetemperatur. Der Phosphatnachweis für die verschiedenen Biosorbentien führte zu folgenden Er-
gebnissen:

Beispiel	Probennahme nach einer Extraktionsdauer von (in Stunden)	Verbrauch an Reinigungswasser (in Litern)	Phosphatnachweis
1	8	1,2	Gelbfärbung
	10	1,5	negativ
2	10	1,5	negativ
3	10	1,5	schwache Gelbfärbung
	12	1,8	negativ
Vergleichs- beispiel			
1	10	1,5	gelber Niederschlag
	20	3,0	gelbe Trübung
	30	4,5	leichte Gelbfärbung
2	10	1,5	gelber Niederschlag
	20	3,0	gelbe Trübung
	30	4,5	gelbe Trübung
	40	6,0	Gelbfärbung
	50	7,5	schwache Gelbfärbung
3	30	4,5	Gelbfärbung
	40	6,0	schwache Gelbfärbung

"negativ" bedeutet, daß kein Phosphat mehr nachweisbar ist.

- 55 Wie die Ergebnisse zu Vergleichsbeispiel 2 eindeutig belegen, ist das Biosorbens nach einer Reinigungsdauer von 50
Stunden noch erheblich mit Phosphaten belastet, was sich in der noch vorhandenen Gelbfärbung des Reinigungswassers
ausdrückt. Die "gereinigten" Biosorbenspartikel werden aus der Säule entnommen und in einem Behälter mit 300 ml
Wasser und 100 ml 1 N NaOH angerührt. Anschließend werden die Biosorbenspartikel zur Fortführung des Extraktions-
prozesses wieder in die Glassäule gefüllt und die Reinigung durch Zugabe von weiteren 5 l Wasser in der eingangs be-
60 schriebenen Art und Weise fortgesetzt und entsprechende Proben des Reinigungswassers entnommen und der Phosphat-
nachweis durchgeführt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Probennahme nach einer Extraktionsdauer von (in Stunden)	Verbrauch an Reinigungswasser (in Litern)	Phosphatnachweis
10	1,5	Gelbfärbung
20	3,0	schwache Gelbfärbung
30	4,5	schwache Gelbfärbung

Diese Ergebnisse zeigen, daß selbst durch eine Behandlung der Biosorbentien mit Natronlauge keine vollständige Entfernung der löslichen organischen polymeren Phosphate erreicht werden konnte.

Da bisher noch keine genormte Prüfmethode für eine mechanische Festigkeitsprüfung von Biosorbentien existiert, und es letztendlich in der Praxis auf die mechanische Belastbarkeit der Sorbensschüttung ankommt, wird folgende an sich übliche Prüfmethode durchgeführt.

Aus den mit den Biosorbentien gefüllten Glassäulen wird nach Abschluß der Reinigungsstufen das Wasser aus der Säule abgelassen und durch Anlegen eines Vakuums von 250 Torr während einer Zeitdauer von 30 min die Sorbensschüttung tropffrei gesaugt. Anschließend wird die Höhe der Sorbensschüttung gemessen und die Sorbenspackung auf Rißbildung untersucht.

Die so erhaltenen Ergebnisse stellen eine zuverlässige Aussage über die mechanische Belastbarkeit der Sorbensschüttung und die mechanische Festigkeit der Sorbenspartikel dar. Die erzielten Ergebnisse sind folgende:

	Höhe der Sorbensschüttung in der Säule (in cm)		Rißbildung der Sorbenspackung nach der Vakuumbehandlung
Beispiel	vor der Vakuumbehandlung	nach der Vakuumbehandlung	
1	12	11	keine
2	12	11	keine
3	14	12	keine
Vergleichsbeispiel			
1	17	13	geringe Rißbildung
2	16	11	deutliche Rißbildung
3	18	12	geringe Rißbildung

Wie die Vergleichsbeispiele belegen, wird durch die Zugabe elementaren Schwefels die Bildung von löslichen organischen polymeren Phosphaten in den Biosorbentien unterdrückt und die hergestellten Biosorbentien weisen im Vergleich zu den ohne Schwefelzusatz erhaltenen Biosorbentien eine deutlich verbesserte mechanische Festigkeit auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Biosorbentien, insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen aus wäßrigen Lösungen, durch Phosphorylierung cellulosehaltiger Materialien mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat in Gegenwart von Harnstoff, wobei das Reaktionsgemisch auf die erforderliche Reaktionstemperatur erwärmt und nach Beendigung der Reaktionsdauer auf Normaltemperatur abgekühlt wird und die Verunreinigungen ausgewaschen werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor Reaktionsbeginn der Reaktionsmischung oder einer der Reaktionskomponenten elementarer Schwefel zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Schwefel in Mengen von 0,1 bis 10%, bezogen auf die Einsatzmenge an cellulosehaltigem Material, zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Schwefel in Einsatzmengen von 0,5 bis 2% zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der elementare Schwefel vor Erreichen einer Temperatur der Reaktionsmischung von 110°C zugegeben wird.

- Leerseite -

Production of cellulosic biosorbents, used for removing heavy metals from aqueous solution

Patent Number: DE19850286
Publication date: 2000-05-04
Inventor(s): PIESCHEL FRIEDEMANN (DE); LANGE ECKEHARD (DE)
Applicant(s): EISU INNOVATIVE GES FUER TECHN (DE)
Requested Patent: DE19850286
Application Number: DE19981050286 19981030
Priority Number(s): DE19981050286 19981030
IPC Classification: B01J20/26; C02F1/62; C08B5/00
EC Classification: B01J20/24, C02F1/28F, C08B5/00, C08H5/04
Equivalents:

Abstract

Before reaction the reaction mixture or one of the components has elemental sulphur added to it. Production of biosorbents, especially for removing heavy metals from aqueous solutions, comprises heating and phosphorylating cellulose containing materials with phosphoric acid or ammonium phosphate in presence of urea, followed by cooling and washing out impurities. Before reaction the reaction mixture or one of the components has elemental sulphur added to it. Independent claims are also included for the following: (i) products with a P content of 5-10% and N content 1-4%, the N being in the form of carbamide groups; and (ii) products as per (i) above but with the synthesis mixture treated with elemental sulphur prior to reaction.

Data supplied from the esp@cenet database - I2